

ASPECTOS TEÓRICOS RELACIONADOS À REOLOGIA FARMACÊUTICA THEORICAL ASPECTS RELATED TO PHARMACEUTICAL RHEOLOGY

LAHOUD, Mateus Humber¹; CAMPOS, Ranieri ²

¹ Discente do curso de Farmácia da Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias de Itapeva - FAIT.

² Docente do curso de Farmácia da Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias de Itapeva – FAIT.

E-mail: raniericampos@uol.com.br

REC: 11/09 AC; 12/09

RESUMO:

O presente trabalho tem por objetivo a revisão de aspectos teóricos dentro de reologia, com aplicação direta no âmbito farmacêutico. A viscosidade é definida como a medida da resistência de um corpo ao fluxo. Com relação a viscosidade e comportamento reológico de um fluido, podemos detectar 2 tipos básicos de comportamentos, newtoniano e não newtoniano, onde no primeiro caso os fluidos obedecem a lei da equação de fluxo proposta por Newton, e no segundo caso, não há esta obediência. Dentro dos fluidos considerados não newtonianos, podemos observar comportamentos pseudoplástico, plástico e dilatante. Ainda com relação aos sistemas não newtonianos podemos observar comportamentos tixotrópico ou reoplético.

Palavras-chave: Reologia, viscosidade, reoplético, tixotrópico

ABSTRACT:

The present work has the objective the revision of theoretical aspects inside rheology, with straight application in the scope of pharmaceutical sciences. The viscosity is defined as the measure of the resistance of a body to the stream. Regarding viscosity and rheological behavior of a fluid, we are able to detect 2 basic kinds, newtonian and non newtonian, where in the first case the fluid obey the law of the proposal stream equation by Newton, and in the second case, there is not this obedience. Inside the fluid they considered non newtonian, we are able to observe behaviors pseudoplastic, plastic and dilatant. Still regarding the systems non newtonian we are able to observe behaviors thixotropic or rheoplexic.

Key-words: Rheology, Viscosity, rheoplexic, thixotropic

1. INTRODUÇÃO

Reologia é a parte da físico-química que trata das características de fluxo de sistemas sólidos, semi-sólidos e líquidos. O enfoque deste artigo é uma revisão da teoria envolvida em reologia, para a aplicação no desenvolvimento de produtos farmacêuticos, e melhoramento dos métodos de controle de qualidade já existentes.

1.1 REOLOGIA

O termo *reologia* tem origem grega, sendo *rheo* = fluxo e *logos* = ciência, e foi introduzido por Bingham e Crawford no século XIX, adotado formalmente em 1929, com o intuito de identificar a parte da físico-química que trata sobre a deformação dos sistemas líquidos, sólidos e semi-sólidos. A reologia pode então, ser definida como o estudo das propriedades de fluxo e deformação da matéria (AULTON, 2005).

Dentro da perspectiva reológica, os sólidos são classificados como completamente resistentes à deformação, os líquidos como menos resistentes, e os gases como completamente

não resistentes. Na área farmacêutica o estudo sobre aspectos reológicos tem maior importância para caracterizar as formas líquidas e semi-sólidas (FERREIRA, 2008).

O estudo da reologia é essencial para o entendimento de diferentes fenômenos essenciais à vida, eficácia dos medicamentos e de seus processos tecnológicos. Suas propriedades exercem um importante papel no preparo e na utilização de formas farmacêuticas e cosméticas (FERREIRA, 2008; NETZ, 2002).

Diferentes propriedades relacionadas à deformação da matéria são englobadas pela reologia, dentre as quais: extrusibilidade, que corresponde ao processo de forçar uma massa semi-sólida através de um orifício; compressibilidade, termo muito usado atualmente na tecnologia de comprimidos a partir de pós ou granulados; ductibilidade, propriedade de um semi-sólido formar fios quando espichados; espalhabilidade, que é a propriedade de um semi-sólido se espalhar quando submetido a uma força sobre uma superfície sólida; elasticidade, fenômeno de deformação associado a fibras e a filmes poliméricos; e, por fim, fluidez e viscosidade, termos antagônicos que tratam da propriedade de resistência ao fluxo de sistemas líquidos e semi-sólidos (NETZ, 2002).

1.2 VISCOSIDADE

A viscosidade é a medida da resistência para fluir, ou espessamento, onde quanto maior for a viscosidade de um produto, maior será sua resistência para fluir (DARR, 1979).

Embora todos os fluidos ofereçam resistência às forças que promovem o deslizamento de qualquer camada sobre as suas vizinhas, esta só se manifesta quando há movimento relativo. A resistência ao movimento de cada camada do fluido é atribuída à viscosidade (MASSEY, 2002).

Para que um corpo flua, deve-se realizar sobre ele uma força denominada na reologia de tensão de empuxo, ou tensão de cisalhamento (τ), que gerará um gradiente de velocidade denominado gradiente de cisalhamento, velocidade de cisalhamento ou velocidade de deformação (D). Esta é dependente da resistência interna da substância, ou seja, de sua viscosidade (η) (RIBEIRO et al, 1999).

A viscosidade é um dos mais importantes parâmetros na reologia, principalmente na aplicação industrial farmacêutica. A equação matemática que a descreve foi formulada por Isaac Newton, sendo:

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

Equação 01 – Equação de fluxo de Newton

Onde o η corresponde à viscosidade, τ corresponde à tensão de cisalhamento e D corresponde à velocidade de cisalhamento (FERREIRA, 2008).

Através da viscosidade, podemos dividir os fluidos em duas classes, de acordo com suas propriedades de fluidez e deformação: fluidos newtonianos ou de viscosidade ideal; e fluidos não newtonianos ou de viscosidade estrutural (DARR, 1979).

Distinguem-se ainda nos sistemas não newtonianos dois tipos de comportamentos reológicos: Comportamento dependente da variação da taxa de cisalhamento; e comportamento dependente do tempo de ação do cisalhamento (NETZ, 2002; PEDRO, 2009).

1.2.1 FLUIDOS NEWTONIANOS

A ação de uma força externa sobre um sistema líquido, sólido ou semi-sólido gera uma deformação que pode ser facilmente percebida, ou ser até mesmo imperceptível aos nossos sentidos. Esta deformação corresponde a um deslocamento ou fluxo da massa do sistema (NETZ, 2002).

Esse conceito pode ser exemplificado pela Figura 05, onde, Considerando-se um cubo hipotético de fluido, de espessura h , feito de camadas infinitamente finas, as quais podem deslizar umas sobre as outras. Quando uma força tangencial é aplicada ao sistema, presume-se que as camadas irão se mover em velocidades diferentes, de forma decrescente, e a camada mais inferior permanecerá estacionária (AULTON, 2005).

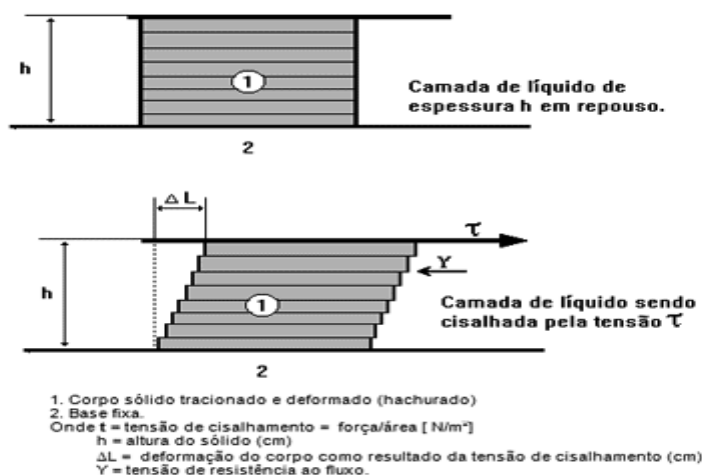


Figura 1. Diagrama esquemático do cisalhamento de uma amostra quando esta sofre uma tensão de cisalhamento.

Figura 05 – Representação hipotética do cisalhamento de uma amostra sob tensão de cisalhamento

Fonte: PEDRO, R. Reologia e modificadores reológicos. Disponível em http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc56/ricardopedro.asp

Acesso em 10 de abril de 2010.

Onde: h é a altura do fluido, τ é tensão de cisalhamento, ΔL é a deformação do corpo como resultado da tensão de cisalhamento, e Y é a tensão de resistência ao fluxo.

Tal força aplicada gera a velocidade de cisalhamento, que corresponde à variação de velocidade de deslocamento em função da altura da camada molecular (NETZ, 2002). Tal relação é expressa da seguinte forma:

$$D = \frac{dv}{dr}$$

Equação 02 – Fórmula do gradiente de cisalhamento

Onde dv = Variação da velocidade de deslocamento, D = velocidade de cisalhamento; e dr = altura da camada.

A força (F) aplicada por unidade de área (A) necessária para iniciar o fluxo de uma camada molecular sobre a outra é que gera a tensão de cisalhamento (MASSEY, 2002).

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{F}{A};$$

Fluidos newtonianos possuem a velocidade de cisalhamento diretamente proporcional à tensão de cisalhamento aplicada. Portanto:

$$D = \frac{dv}{dr} \text{ e } \tau = \frac{F}{A} = \frac{F}{A}; \text{ logo: } D \propto \tau \text{ e } \tau \propto D$$

Equação 03 – determinação da proporcionalidade entre D e τ

Introduzindo uma constante de proporcionalidade (η), pode-se expressar a equação de fluxo de Newton, como já visto:

$$\tau = \eta \times D \text{ ou } \eta = \frac{\tau}{D}$$

Equação 04 – Determinação da equação de fluxo de Newton

Sendo η o valor da viscosidade (NETZ, 2002).

Fluidos newtonianos são então, aqueles que cumprem tal relação de proporcionalidade proposta por Isaac Newton. Consequentemente, o valor da viscosidade de tais substâncias apresentará sempre o mesmo valor, independente da velocidade de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento (MASSEY, 2002).

As figuras abaixo representam as características gerais dos sistemas newtonianos:

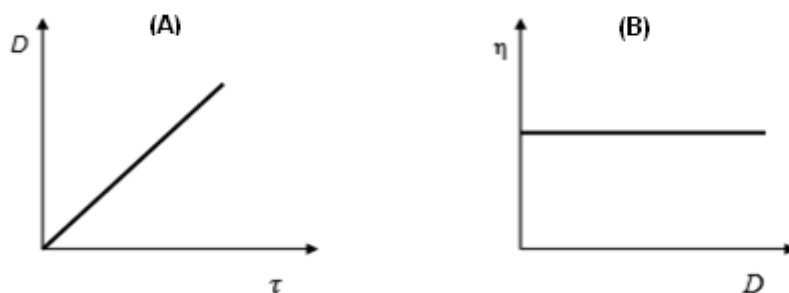


Figura 06 – Características gerais dos sistemas newtonianos. O gráfico A relaciona a velocidade de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, enquanto o gráfico B relaciona a viscosidade e a velocidade de cisalhamento.

Fonte: Dos autores

O gráfico que relaciona a tensão e a velocidade de cisalhamento denomina-se reograma, e gera uma reta que passa pela origem, cuja inclinação corresponde ao inverso de η , denominado fluidez (ϕ) (PEDRO, 2009).

A velocidade de cisalhamento tem como unidade o s^{-1} , porém, em determinações de viscosímetros rotacionais, como o de Brookfield, costuma-se usar a medida de rotações por minuto (RPM). A tensão de cisalhamento possui como unidade o $N.m^{-2}$ (MASSEY,

2002).

Portanto, um fluido de viscosidade de $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s} / \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}$ produz uma velocidade de $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ em um cubo de 1 metro de dimensão com uma força aplicada de 1 N. O nome da derivada da força por unidade de área no Sistema Internacional (SI) é o Pascal (Pa). A viscosidade é então expressa por $\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{Pa} \cdot \text{s}$. O seu submúltiplo, $\text{mPa} \cdot \text{s} / \text{mPa} \cdot \text{s}$ é muito comumente utilizado e equivale a 1 centipoise (cP) (AULTON, 2005).

1.2.2 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS

Fluidos não newtonianos são aqueles que não obedecem à lei da equação de fluxo proposta por Newton. Nestes fluidos a viscosidade depende de vários outros fatores, como: estrutura da substância; forma de preparo; tempo de repouso; entre outras características que levam o quociente entre a tensão e a velocidade de cisalhamento não ser uma constante (FERREIRA, 2008; AULTON, 2005).

A maioria dos fluidos farmacêuticos pertence a esta classe de substâncias, pois não são formas simples, como a água e xaropes, mas sim sistemas coloidais ou dispersos, incluindo emulsões, suspensões, géis e xampus (AULTON, 2005).

Os fluidos não newtonianos não geram um valor de viscosidade inequívoco, como os fluidos newtonianos, sendo mais correto falar em caracterização reológica. Segundo as características de deformação, os sistemas não newtonianos são classificados em três principais comportamentos: Pseudoplástico; plástico; e diletantes (ALMEIDA e BAHIA; 2003).

1.2.2.1 COMPORTAMENTO PSEUDOPLÁSTICO

Sistemas com comportamento pseudoplástico formam um reograma onde a curva tem como origem o zero, assim como os fluidos newtonianos, porém a relação entre a tensão e a velocidade de cisalhamento é não-linear em qualquer parte da curva (MASSEY, 2002).

Consequentemente, a viscosidade dos materiais pseudoplásticos é uma variável em relação a qualquer força de cisalhamento aplicada, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento do cisalhamento (NETZ. 2002).

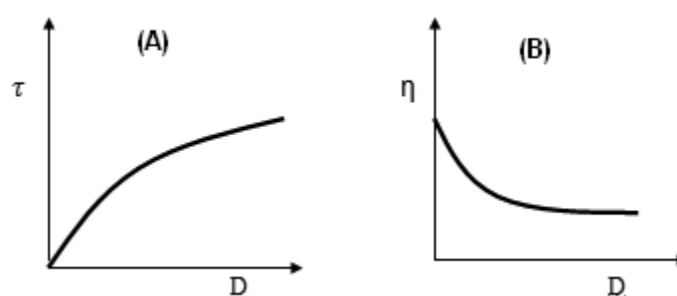


Figura 07 – Reogramas representando comportamento pseudoplástico.

Fonte: Dos autores

A viscosidade pode apenas ser calculada como a inclinação da tangente à curva em um ponto específico, sendo conhecida como viscosidade aparente (MASSEY, 2002). Tal viscosidade apenas tem significado se for indicada a velocidade de cisalhamento utilizada. Deste modo, seria necessário o valor de várias viscosidades aparentes para caracterizar um

comportamento pseudoplástico, porém, a curva de fluxo formada é satisfatória para representar tais substâncias (AULTON, 2005).

Entretanto, tensões de cisalhamento muito elevadas fazem a curva tender a uma linearidade, indicando que foi atingindo um valor mínimo de viscosidade, o qual é um parâmetro útil de classificação (PEDRO, 2009; AULTON, 2005).

Portanto, o comportamento pseudoplástico é caracterizado pela diminuição da viscosidade com o aumento da tensão de cisalhamento aplicada, tornando o composto mais fluido (NEVES, 2006).

Para complementação, o cálculo da viscosidade aparente (η') é realizado conforme a equação 05:

$$\tau^N = \eta' \times D$$

Equação 05 – Cálculo da viscosidade aparente

Onde N é uma constante específica que se afasta do valor 1 conforme o fluxo torna-se não-newtoniano. À medida que o valor de N tende à unidade há uma caracterização mais parecida com um comportamento newtoniano. Na forma logarítmica percebe-se que a relação é linearizada (ALMEIDA; BAHIA, 2003).

$$\log D = N \log \tau - \log \eta'$$

Equação 06 – Cálculo da viscosidade aparente na forma logarítmica.

Sendo função linear, o valor de N é obtido pelo coeficiente angular, ou seja, a inclinação, enquanto a viscosidade aparente é dada pelo coeficiente linear, ou seja, a intersecção (NETZ, 2002).

1.2.2.2 COMPORTAMENTO PLÁSTICO

O comportamento plástico caracteriza-se principalmente pela existência de uma força prévia, necessária para iniciar o processo de deslocamento das camadas moleculares, denominada tensão de cedência. Em valores acima desta força prévia os sistemas plásticos passam a ter comportamento linear ou quase linear, enquanto que abaixo deste ponto, apresenta um comportamento elástico, reversível. A inclinação da reta é denominada mobilidade do sistema e seu valor inverso, de viscosidade plástica. (NETZ, 2002; ALMEIDA; BAHIA, 2003)

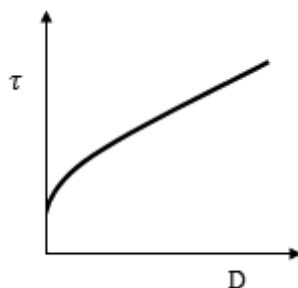


Figura 08 – Caracterização dos fluidos plásticos.

Fonte: Dos autores

Segundo Almeida e Bahia (2003), alguns autores consideram questionável a existência do valor de cedência. Reômetros atuais, que abrangem velocidades ou tensões de cisalhamento extremamente baixas, constataram que materiais que parecem não escoar, na realidade escoam para valores de tensão muito baixos. Tais materiais apresentam viscosidade muito alta, fazendo com que o escoamento não seja detectado visualmente.

O comportamento plástico é encontrado em suspensões concentradas, especialmente se a fase continua for de alta viscosidade, ou se as partículas estiverem floculadas (AULTON, 2005).

Alguns géis unguentos e cremes concentrados também são exemplos de substâncias que apresentam comportamento plástico (FERREIRA, 2008).

1.2.2.3 COMPORTAMENTO DILATANTE

O comportamento dilatante é o tipo de fluxo oposto à pseudoplasticidade, que se caracteriza pelo aumento da viscosidade decorrente do aumento da velocidade de cisalhamento (AULTON, 2005).

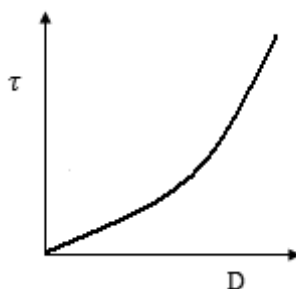


Figura 09 – Comportamento característico de fluxo dilatante

Fonte: Dos autores

Esse comportamento é típico de pastas e suspensões contendo grandes quantidades de sólidos insolúveis suspensos, e pode ser explicado com base no fato de que nestas substâncias, cada partícula de sólido disperso está rodeada de veículo, o qual preenche os espaços entre as partículas. Ao iniciar o processo de cisalhamento, há uma ordenação das partículas sólidas, promovendo um aumento em seu volume. O líquido passa a não ser suficiente o bastante para preencher os espaços entre as partículas e, como consequência, ocorre a elevação da resistência de fluidez, ou seja, da viscosidade (NETZ, 2002; FERREIRA, 2008).

O efeito é progressivo com o aumento da velocidade de cisalhamento, até que, por fim, o material adquire aparência de pasta e o fluxo cessa. Este estado é reversível, e a natureza fluida da substância retorna com a remoção da tensão de cisalhamento (AULTON, 2005).

1.2.2.4 COMPORTAMENTO DEPENDENTE DO TEMPO

Em uma situação ideal de fluidos não newtonianos, a viscosidade é variável conforme a velocidade de cisalhamento aplicada, sendo que, se realizadas determinações replicadas da viscosidade com a mesma velocidade de cisalhamento, o mesmo valor de viscosidade será encontrado (MASSEY, 2002).

Entretanto, a maioria dos materiais não newtonianos é naturalmente coloidal, e os

elementos que fluem podem não se adaptar de imediato às novas condições de cisalhamento. Portanto, quando uma substância desta natureza é submetida a uma velocidade de cisalhamento constante, a tensão de cisalhamento e consequentemente a viscosidade, irão decrescer com o tempo (AULTON, 2005).

A característica destas substâncias é que, se forem submetidas a uma velocidade de cisalhamento crescente, representada pela linha (a) na Figura 10 e em seguida a uma velocidade decrescente (linha c), a curva formada por esta última (descendente) estará deslocada em relação à primeira (ascendente), gerando o chamado loop de histerese (NETZ, 2002).

O loop de histerese é a curva originada que indicará a ocorrência de uma ruptura na estrutura da substância, e a área dentro do loop, representado pela área (b), é usada como um índice do grau desta ruptura (AULTON, 2005; MASSEY, 2002).

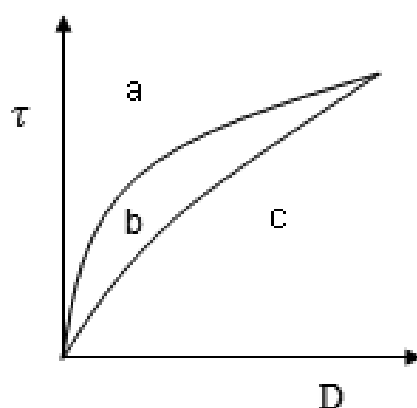


Figura 10 – Reograma produzido por um material tixotrópico pseudoplástico.

Fonte: Dos autores

Nos sistemas newtonianos as curvas ascendentes e descendentes são retas e sempre se sobrepõem perfeitamente. A tixotropia é um fenômeno que ocorre quando a curva de volta, a descendente, encontra-se deslocada em um plano inferior à curva ascendente. Este fenômeno está associado a uma recuperação lenta da consistência e organização do material, perdas durante o cisalhamento. O fenômeno contrário, ou seja, quando a curva descendente encontra-se deslocada em um plano superior à curva ascendente, é conhecido como reopexia (NETZ, 2002).

2 CONCLUSÕES

A partir da presente revisão, conclui-se que o entendimento da teoria envolvida em reologia é de fundamental importância para o desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos, além de fundamentar as técnicas de controle de qualidade já existentes.

3 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAIT pela bolsa de iniciação científica disponibilizada.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA I. F.; BAHIA, M. F. Reologia: interesses e aplicações na área cosmético-farmacêutica. **Cosmetics & Toiletries**, V. 15, n. 3, p 96-100, mai/jun 2003.

AULTON, M. E. **Delineamento de formas farmacêuticas**. 2. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2008, 677 p.

DARR, A. **Tecnologia farmacêutica**. Berlim: Aníbia, 1979. 366p.

FERREIRA, Anderson de Oliveira. **Guia prático da farmácia magistral**: volume 1 . 3. Ed. São Paulo: Pharmabooks , 2008.409p.

FERREIRA, Anderson de Oliveira. **Guia prático da farmácia magistral** : volume 2 . 3. Ed. São Paulo: Pharmabooks , 2008. 829p.

MASSEY, B. S. **Mecânica dos fluídos**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. 998 p.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos da físico-química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed, 2002. 299p.

NEVES, U. M. Estudo do movimento de um corpo sob ação de força viscosa usando uma porção de xampu, régua e relógio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. V. 28, n. 3, p. 1-4, 2006.

PEDRO, R. Reologia e modificadores reológicos. Disponível em http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc56/ricardopedro.asp
Acesso em 10 de abril de 2010.

RIBEIRO, H. M. et al. Viscosidade por dois tipos de viscosímetros. **Cosmetics & Toiletries**, V. 11, n. 1. p 47-50, jan/fev 1999.